ZUR

KENNTNISS DES XYLOLS

UND

ÜBER DIE UMWANDLUNG DESSELBEN

IN

TOLUYLSÄURE UND TEREPHTALSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

H. YSSEL DE SCHEPPER

AUS DEVENTER

(NDL.)

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1865.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0074

Indem ich vorliegende Arbeit einer hohen philosophischen Facultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, gereicht es mir zur grossen Freude, dem Herrn Dr. Beilstein, auf dessen Veranlassung ich diese Arbeit unternommen habe, bei dieser Gelegenheit meinen herzlichsten Dank aussprechen zu können für die bereitwillige Unterstützung, die mir derselbe dabei stets zu Theil werden liess.

Durch die in neuester Zeit vielfach ausgeführten Untersuchungen über die höher siedenden Kohlenwasserstoffe des leichten Steinkohlentheeröls hat sich manche interessante Thatsache herausgestellt, welche nicht nur die bis dahin hierüber vorhandenen Angaben als theilweise unrichtig erwiesen, sondern zu gleicher Zeit höchst wichtige Schlüsse auf die noch wenig aufgeklärte Identität und Isomerie vieler aromatischen Verbindungen zu schliessen gestattet hat. Namentlich nachdem man für die Glieder der Benzolreihe eine regelmässige Zunahme ihrer Siedepunkte beobachtet hatte, war man im Stande, dieselben in grosser Menge und ganz rein zu gewinnen, und wurden sie als werthvolle Ausgangspunkte vieler Forschungen angesehen. Zu gleicher Zeit versuchte man, durch Anlagerung der Radikale Methyl, Aethyl und Amyl an die Radikale Phenyl C_6H_5 und Benzyl C_7H_7, auf künstlichem Wege Verbindungen darzustellen, die den homologen des Benzols entsprachen; in der That gingen aus der Arbeit von Tollens und Fittig [1]) die sehr wichtigen Resultate hervor, dass das sogenannte gemischte Radikal Methyl-Phenyl C_6H_5 mit dem Toluol C_7H_8 des Steinkohlentheers in seinem ganzen Verhalten übereinstimmt, während durch Vereinigung der Radikale Aethyl C_2H_5 und Phenyl C_6H_5 ein Körper erhalten wurde, der nur seiner Zusammensetzung nach

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 131, 303.

dem Xylol C_8H_{10} entsprach, aber in seinen Eigenschaften von diesem durchaus abzuweichen schien. Hierüber blieb kein Zweifel, nachdem von Beilstein [1]) das Xylol aus dem leichten Steinkohlentheeröl rein dargestellt worden war, denn schon die Siedepunkte beider Verbindungen zeigten eine beträchtliche Differenz; besonders deutlich trat ihre Verschiedenheit beim Behandeln mit einem Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure hervor, wobei nämlich das Xylol Terephtalsäure $C_8H_6O_8$ als Oxydationsprodukt lieferte, während das Aethyl-Phenyl in Benzoësäure $C_7H_6O_2$ überging. Es gelang indessen bald darauf Glinzer [2]) und Fittig, durch Vereinigung der Radikale Methyl und Benzyl ein gemischtes Radikal $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_3\end{matrix}\right\}$ darzustellen, das sich in jeder Hinsicht mit dem Xylol identisch zeigte: sowohl der Siedepunkt wie das Oxydationsprodukt beider Körper waren genau dieselben.

Diese und die übrigen vor Kurzem angestellten Versuche über die gemischten Radikale haben einen um so grösseren Werth, als sie zu einer ganz neuen und äusserst wichtigen Ansicht über die Constitution der dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate unter den aromatischen Verbindungen geführt haben. Nach dieser Ansicht ist nämlich das Xylol als ein Benzol zu betrachten, worin zwei Atome Wasserstoff durch das Radical Methyl vertreten sind; hiernach wäre seine Constitution durch die Formel $C_6H_4(CH_3)_2$ auszudrücken. Bezeichnet man nun das Radikal Aethyl als ein methylirtes Methyl CH_2CH_3, so erhält das Aethyl-Phenyl die Formel: $(C_6H_5)CH_2.CH_3$, d. h. während man das Xylol als ein zweifach-methylirtes Benzol ansieht, muss man im Aethyl-Phenyl nur ein Atom Wasserstoff des Benzols als durch Methyl vertreten annehmen, in diesem eingetretenen Methyl ist dann wieder 1 Atom Wasserstoff durch Methyl ersetzt. Die verschiedene Lage, welche hiernach die Kohlenstoffatome der im Benzol

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 133, 32.
[2]) Inaug. Dissertation 1864.

eingetretenen Radikale hat, erklärt nunmehr das verschiedene Verhalten des Xylols und des Aethyl-Phenyls gegen Oxydationsmittel. Das Dimethylbenzol oder Xylol liefert eine Säure mit 8 Doppelatomen Kohlenstoff; im Aethyl-Phenyl dagegen zeigen die Kohlenstoffatome keinen so innigen Zusammenhang, sondern bei der Oxydation entsteht eine Säure mit 7 Doppelatomen Kohlenstoff.

Diese Ansicht, welche Fittig [1]) für die Constitution der homologen des Benzols aufstellte, ergab sich auch bei den weiteren Versuchen über diesen Gegenstand als durchaus richtig. In einer eleganten und sinnreichen Weise hat dann Kekulé [2]) diese Verhältnisse durch graphische Darstellungen wiedergegeben; aus beiden Abhandlungen geht ein klares Bild über das Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe hervor.

Das Xylol war also sowohl direkt wie auf künstlichem Wege dargestellt worden, und es war vorauszusehen, dass dasselbe bei einer eingehenderen Untersuchung in vielen Beziehungen wichtige Resultate geben müsse. Wahlforss [3]) untersuchte es in seinem Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure, und diese Behandlung wurde ein Mittel zur Reindarstellung des Xylols, d. h. zur Befreiung des durch fraktionirte Destillation aus dem leichten Steinkohlentheeröl erhaltenen, bei 140—141° siedenden, Produktes von einem ihm beigemengten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ von der Reihe des Sumpfgases; die Schwefelsäure liess nämlich Letzteren unangegriffen, und die Xylol-Schwefelsäure spaltete sich bei der Destillation in chemisch reines, bei 139° constant siedendes Xylol und freie Schwefelsäure. Wahlforss stellte xylol-schwefelsaure Salze dar und studirte die Einwirkung von Brom auf Xylol. Beilstein erhielt, wie schon erwähnt, die Zerephtalsäure bei der Behandlung des Xylols mit Chromsäure. Luhmann untersuchte die Nitro- und Amid-Verbindungen des Xylols.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1865, 4.

[2]) Bull. d. l. Soc. chim. 1865, 98.

[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 133, 36.

Es blieben indessen noch andere Wege zur Untersuchung des Xylols offen, die möglicher Weise zur Darstellung einiger neuen Derivate desselben führen konnten; hierzu boten einige Reaktionen des Benzols die erste Veranlassung. Es hat nämlich vor einigen Jahren Dr. C. Vogt [1]) das Chlorid der Benzolschwefelsäure einer Reduktion mittelst Zink und Schwefelsäure unterworfen; er hoffte in dieser Weise einen Körper von der Zusammensetzung $\begin{matrix} C_7 H_5 \\ H \end{matrix}\Big\} S O_2$ zu bekommen, der hiernach zur Benzolschwefelsäure stehen würde wie das Benzoëaldehyd zur Benzoësäure; gegen seine Erwartung erhielt er indessen eine sauerstoff- und chlorfreie Verbindung, die $C_6 H_6 S$ zusammengesetzt war, und der er den Namen Benzylsulfhydrat beilegte. Diese Schwefelverbindung zeigte in ihrem allgemeinen Verhalten mit dem Aethylsulfhydrat oder Mercaptan eine grosse Aehnlichkeit, und es war zu erwarten, dass das Xylol bei einer entsprechenden Behandlung wohl auch analoge Resultate liefern müsse. Dies hat der Versuch bestätigt und ich theile dieselben in der ersten Abtheilung meiner Arbeit mit.

Dann nahm ich mir vor, das Xylol in seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel näher zu untersuchen; wie ich vorhin schon kurz anführte, wurde von Beilstein durch Einwirkung eines Gemisches von chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Xylol die Terephtalsäure gewonnen. Es lässt sich dieser Vorgang durch die Gleichung:

$$C_8 H_{10} + O_6 = C_8 H_6 O_4 + 2 H_2 O$$

versinnlichen; es lagern sich hierbei dem Xylol unmittelbar 4 Doppelatome Sauerstoff an, ohne Bildung irgend eines kohlenstoffärmeren Nebenproduktes. Auf den ersten Blick scheint es, als zeige hierin das Xylol ein von dem Toluol durchaus abweichendes Verhalten, da dieses nach Hofmann [2]) durch Oxydation mit Chromsäure in Benzoësäure übergeht, d. h. in eine einbasische Säure von glei-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 119, 142.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 97, 207.

chem Kohlenstoffgehalt; das Xylol hätte bei einem analogen Verhalten die der Benzoësäure homologe Toluylsäure $C_8 H_8 O_2$ liefern müssen. Vergleichen wir jetzt die Produkte, welche durch die Einwirkung von weniger kräftigen Oxydationsmitteln auf einige Glieder der Benzolreihe erhalten wurden: Noad [1]) stellte aus dem Cymol des Römischen Kümmelöls mittelst verdünnter Salpetersäure die Toluylsäure dar; nebenbei bildete sich Oxalsäure, nach der Gleichung:

$$C_{10} H_{14} + O_8 = C_8 H_8 O_2 + C_2 H_2 O_4 + 2 H_2 O.$$

Ganz in derselben Weise stellte Abel [2]) aus dem Cumol $C_9 H_{12}$ die Benzoësäure $C_7 H_6 O_2$ dar. Fittig [3]), der das Toluol $C_7 H_8$ in dieser Richtung untersuchte, erwartete mit Grund, dasselbe würde sich bei gleicher Behandlung in Oxalsäure und eine Säure von der Zusammensetzung $C_5 H_2 O_2$, homolog der Benzoësäure, überführen lassen. Es stellte sich aber heraus, dass das Toluol sich beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure ganz anders wie das Cymol und Cumol verhält; es tritt nämlich hierbei keine Bildung von Oxalsäure, unter Austritt von zwei Doppelatomen Kohlenstoff, ein, sondern es entsteht, neben Benzoësäure, eine neue Säure, die Fittig [4]) Oxytolsäure nennt; sie hat die Zusammensetzung: $C_7 H_6 O_3$. Fittig versuchte zu gleicher Zeit, aus dem Benzol $C_6 H_6$ in ähnlicher Weise eine neue Säure darzustellen; nach längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure hatte sich aber noch keine Spur einer krystallisirten Säure gebildet. Nach Church soll das Benzol bei der Oxydation mit Chromsäure eine der Benzoësäure homologe Säure von der Zusammensetzung $C_6 H_4 O_2$ liefern. (?).

Es fragte sich nun, wie sich das Xylol bei seinem scheinbar von dem Toluol verschiedenen Verhalten gegen

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 63, 281.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 63, 308.
[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 117, 191.
[4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 120, 217.

Chromsäure, bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure oxydiren würde; verhielt es sich hierin dem Toluol analog und von dem Cymol und Cumol verschieden, so müsste sich eine Säure von der Zusammensetzung $C_8H_8O_3$, vielleicht neben Toluylsäure bilden. Es stellte sich aber im Laufe meiner Untersuchung heraus, dass das Xylol durch die Wirkung der verdünnten Salpetersäure nur Toluylsäure liefert. Dieses Resultat ist um so mehr von Interesse, da hierdurch vollkommen aufgeklärt wird, wesshalb das Xylol von der Chromsäure direkt in Terephtalsäure verwandelt wird; offenbar ist auch in diesem Fall die Toluylsäure das zuerst entstehende Oxydationsprodukt; dieselbe geht aber bei tiefer greifender Oxydation sehr leicht in Terephtalsäure über.

Ich werde in dem zweiten Theil meiner Arbeit ausführlich hierüber berichten.

I.

Unter der grossen Anzahl organischer Schwefelverbindungen bieten die sogenannten Mercaptane, ihrer Bildungsweise, Constitution und Zersetzungen wegen, ein grosses Interesse dar. 1833 erhielt Zeise durch Destillation von aethylschwefelsaurem Kalk mit Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum eine Verbindung von der Zusammensetzung C_2H_6S, welche namentlich durch ihre grosse Verwandtschaft zu den Oxyden der schweren Metalle ein auffallendes und von dem zu gleicher Zeit von Zeise entdeckten Thialöl verschiedenes Verhalten zeigte. Er nannte diesen Körper Mercaptan (*Mercurio aptum*), um damit die heftige Einwirkung, die das Quecksilberoxyd auf ihn ausübt, auszudrücken; ausserdem wird er durch seinen widerlichen Geruch charakterisirt. Was

nun die Constitution des Mercaptans anbelangt, so nahm Zeise hierin ein Radikal C_2H_5S, das er Mercaptum nannte, an, und betrachtete das übrigbleibende Atom Wasserstoff als durch Metalle vertretbar. Liebig erklärte die Zusammensetzung des Mercaptans durch die Formel $C_4H_5S.HS$, d. h. er sah es als eine Verbindung von Schwefelaethyl mit Schwefelwasserstoff an. Erst 1839 gab Regnault Aufschluss über die wahre Constitution des Mercaptans; er stellte nämlich aus Chloraethyl und Schwefel-Kalium eine Schwefel-Verbindung von der Zusammensetzung $C_4H_{10}S$ dar, und beobachtete nun, dass, wenn man statt des Schwefelkaliums eine Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium anwendet, ein völlig reines Mercaptan gebildet wird. Hierin fand er nun Grund anzunehmen, das Mercaptan sei nichts Anderes wie ein Schwefelalkohol, d. h. Weingeist, worin der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; die Formel des Mercaptans ist demnach $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$ und die der andern Schwefelverbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$. Man kann diese Annahme um so mehr als durchaus richtig bezeichnen, da die beiden Schwefelverbindungen sich nach Kekulé direkt durch Behandlung von Alkohol und von Aether mit Schwefelphosphor darstellen lassen. Eine andere Bildungsweise des Mercaptans beobachtete E. Kopp bei der Destillation des salpetersauren Aethers mit Schwefelammonium.

Nachdem die Bildungsweise des Mercaptans bekannt geworden war, gelang es bald, die entsprechenden Schwefelalkohole von der Reihe des Weingeistes darzustellen; diese zeigten in ihren Eigenschaften und Zersetzungen die grösste Uebereinstimmung mit dem Aethylmercaptan.

In der Reihe der Glycolalkohole ist ebenfalls, beim Zusammenbringen von Kaliumsulfhydrat mit Elaylchlorür, die Entstehung des Glycolmercaptans $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$ beobachtet; dieses, so wie das von Cahours und Hofmann dargestellte

Allylmercaptan $\begin{matrix} C_3 H_5 \\ H \end{matrix}\Big\} S$ zeigen im Allgemeinen die Eigenschaften des Aethylmercaptans.

In der Reihe der aromatischen Verbindungen war bis vor einigen Jahren keine Schwefelverbindung bekannt, die sich, ihrer Constitution und ihrem allgemeinen Verhalten nach, den Mercaptanen anreihen liess. Wie ich schon anführte, war es Vogt, der zuerst eine solche Verbindung aus dem Chlorid der Benzolschwefelsäure durch Behandlung mit Wasserstoffgas im Entstehungsmoment erhielt. Dieses Phenylsulfhydrat $C_6 H_6 S$ bildet, wie das Mercaptan, mit einigen schweren Metallen unlösliche salzartige Verbindungen. Ferner zeigt es ein eigenthümliches Verhalten gegen Oxydationsmittel, z. B. wird es von Salpetersäure in einen festen Körper von der Zusammensetzung $(C_6 H_5)_2 . S_2$ übergeführt; dieses sogenannte Zweifach-Schwefelbenzyl wurde ebenfalls erhalten, indem eine alkoholische, mit Ammoniak gesättigte Lösung des Benzylsulfhydrats an der Luft langsam verdunstete. Schertel erhielt auf demselben Wege das Naphtylsulfhydrat und das Zweifach-Schwefelnaphtyl. Ueber das Verhalten des Xylols bei meinen hiermit angestellten Versuchen lasse ich hier Einiges folgen.

Ich gewann das Xylol durch fraktionirte Destillation aus dem leichten Steinkohlentheeröl, und war, nach achtmaliger Rektifikation über blankes Natrium, im Besitz eines bei 140 bis 141° siedenden Produktes. Um dieses in Xylolschwefelsäure umzuwandeln, fügte ich allmälig rauchende Schwefelsäure in kleinen Portionen und unter starkem Umschütteln hinzu, indem ich durch jedesmaliges Abkühlen des Gefässes ein allzustarkes Erhitzen des Gemisches verhinderte. Zuletzt wurde die dunkelbraun gefärbte Lösung mittelst eines Scheidetrichters von dem dem Xylol beigemengten Kohlenwasserstoff getrennt. Ich liess die stark saure Flüssigkeit in kaltes Wasser fliessen und führte dann die sehr verdünnte Xylolschwefelsäure durch Neutralisiren mit Kreide unter Aufkochen in xylolschwefelsauren Kalk über; die Auflösung dieses Salzes wurde von dem ent-

standenen Gyps abfiltrirt und der Rückstand des Filtrums so lange mit siedendem Wasser gewaschen, als ein Tropfen des Filtrats durch Eindampfen auf Platinblech noch einen Gehalt an organischer Substanz verrieth. Die Auflösung des xylolschwefelsauren Kalks dampfte ich zuerst über offnes Feuer, darauf über Wasserdampf ein, wodurch es nach langer Zeit gelang, das sehr leicht lösliche Salz ziemlich trocken zu erhalten. In diesem Zustande übergoss ich es mit ganz wenig kaltem Wasser und dampfte die Lösung nach dem Filtriren abermals ein; durch Erhitzen auf 110° wurde der xylolschwefelsaure Kalk vollkommen trocken erhalten.

Es wurden von diesem trocknen Salz 30 Grm. mit der äquivalenten Menge Phosphorsuperchlorid in eine Retorte gegeben, um auf diese Weise das Chlorid der Xylolschwefelsäure zu erhalten; wie sich aber herausstellte, war im Destillat nichts wie Phosphoroxychlorid enthalten, woraus zu schliessen war, dass das Chlorid der Xylolschwefelsäure nicht ohne Zersetzung flüchtig sei. Es musste desshalb ein anderer Weg zu seiner Darstellung eingeschlagen werden. Das Kalksalz wurde durch Kochen seiner concentrirten wässrigen Lösung mit Sodalösung in xylolschwefelsaures Natron übergeführt, und dieses durch Erhitzen auf 110° als staubtrockenes Pulver erhalten. Hieraus stellt man das Chlorid der Xylolschwefelsäure am besten in folgender Weise dar:

Man reibt in einer kleinen Porzellanschale das völlig trockne und fein pulverisirte Salz mit seinem gleichen Gewicht Fünffach-Chlorphosphor in kleinen Portionen zusammen; es tritt fast augenblicklich eine äusserst heftige Einwirkung ein, indem die ganze Masse flüssig wird und sich stark erwärmt. So wie diese Reaktion zu Ende ist, giesst man das Produkt vorsichtig in Wasser, worin man alsbald ein gelblich gefärbtes Oel zu Boden sinken sieht. Man reinigt dasselbe durch Waschen mit kaltem Wasser und erhält so das Chlorid der Xylolschwefelsäure als ein hellgelbes Oel von einem unangenehmen Geruch.

Seine Bildung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$(C_8 H_9) Na. S\Theta_3 + PCl^5 = (C_8 H_9) S\Theta_2 Cl + NaCl + P\Theta Cl_3.$

Das Chlorid der Xylolschwefelsäure ist ein sehr beständiger Körper, der von Kali erst in der Hitze angegriffen wird, und worauf selbst Alkohol ohne Wirkung ist. Wie ich vorhin schon anführte, zersetzt sich dasselbe beim Destilliren.

Darstellung des Xylylsulfhydrats.

Man übergiesst in einem ziemlich grossen Kolben granulirtes Zink mit Wasser und Schwefelsäure, und giebt, wenn eine lebhafte Wasserstoffentwicklung stattfindet, das Chlorid der Xylolschwefelsäure hinzu; hierauf wird der Kolben mit einem Aufsatzrohr versehen und mehrere Stunden lang im Wasserbade schwach erwärmt, was sich zur Unterhaltung einer starken Wasserstoffentwicklung als sehr zweckmässig erwies. Nach einiger Zeit macht sich schon durch einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch die Einwirkung des Wasserstoffs merkbar. Nachdem diese etwa 24 Stunden gedauert hat, wird die Flüssigkeit erkalten gelassen; man giesst dieselbe portionsweise in einen andern Kolben, worin sich etwas Schwefelsäure, Wasser und einige Stücke Zink befinden, damit, während das Ganze der Destillation unterworfen wird, eine schwache Wasserstoffentwicklung stattfindet; hierdurch bewirkt man ein ruhiges Kochen und ausserdem die Reduktion des möglicher Weise nicht vollkommen zersetzten Chlorids. Verbindet man nun das Ganze mit einem Liebig'schen Kühler und erhitzt zum Kochen, so bemerkt man, dass mit den Wasserdämpfen ein farbloses Oel übergeht, welches in der Vorlage unter Wasser sinkt; gehen zuletzt nur noch Wasserdämpfe über, so hört man auf zu erhitzen. Das so erhaltene Oel wird einige Male mit kaltem Wasser gewaschen, darauf über Chlorcalcium getrocknet und zuletzt durch zweimalige Rektifikation rein erhalten.

Es ist das Xylylsulfhydrat; seine Bildung aus dem Chlorid der Xylol-Schwefelsäure erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$(C_8H_9)SO_2.Cl + 6H = C_8H_{10}S + HCl + 2H_2O.$$

Der Wasserstoff hat also sowohl das Chlor wie den Sauerstoff aus der Verbindung verdrängt. Die Analysen der reinen Substanz gaben folgende Zahlen:

I. 0,2980 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,7542 Grm. Kohlensäure und 0,1923 Grm. Wasser.

II. 0,2965 Grm. gaben 0,7552 Grm. Kohlensäure und 0,1989 Grm. Wasser.

III. 0,2415 Grm. Substanz, mit einem Gemisch von kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali erhitzt, gaben 0,4013 Grm. schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Zahlen berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung des Xylylsulfhydrats:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_8	96	69,56	69,02	69,46	—
H_{10}	10	7,25	7,16	7,45	—
S	32	23,18	—	—	22,79
	138	99,99			

Das Xylylsulfhydrat besitzt folgende Eigenschaften:

Es ist eine wasserhelle, ölartige Flüssigkeit von einem höchst unangenehmen, lang haftenden Geruch; es siedet unzersetzt und ganz constant bei 213° C. und hat bei 13° C. ein specifisches Gewicht von 1,036. Es löst sich nicht in Wasser, wohl in Alkohol und Aether.

Was seine Constitution anbetrifft, so enthält es ein Atom Wasserstoff, das durch Metalle leicht vertretbar ist; bringt man das Xylylsulfhydrat mit etwas rothem Quecksilberoxyd zusammen, so findet augenblicklich eine heftige Erwärmung des Gemenges statt, indem das Quecksilber sich zu einer weissen Masse mit dem Xylylsulfhydrat ver-

bindet; auf diese und andere Metallverbindungen komme ich später zurück.

Das Xylylsulfhydrat bildet mit Vogt's Phenylsulfhydrat und mit dem von Jaworsky [1]) aus dem Toluol dargestellten Benzylsulfhydrat eine homologe Reihe von Schwefelverbindungen, welche sich in ihren Haupteigenschaften ganz analog verhalten; u. A. nehmen ihre Siedepunkte um etwa 24° C. regelmässig zu. Merkwürdiger Weise ist das mittlere Glied dieser Reihe von den beiden übrigen dadurch unterschieden, dass es ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen besitzt.

Es wurde in neuester Zeit von Dr. C. Märker [2]) eine Reihe von Schwefelverbindungen aus dem Toluol dargestellt, wovon einige in ihrer Zusammensetzung dem Benzylsulfhydrat von Jaworsky entsprechen, aber theilweise andere Eigenschaften zeigen. Märker erhielt, ausser dem aus Toluolschwefelsäure durch Zink und Schwefelsäure entstehenden Benzylsulthydrat, zwei andre Verbindungen von gleicher Zusammensetzung. Die eine Modifikation bildet sich aus dem Einfach-Chlortoluol $\begin{matrix}C_7H_7\\Cl\end{matrix}\}$ und einer weingeistigen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium als eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit; diese liefert bei der trocknen Destillation die zweite Modifikation des Benzylsulfhydrats, ein farbloses Oel, das ohne Zersetzung siedet. Beide zeigen übrigens in ihren Eigenschaften eine grosse Uebereinkunft, sie bilden mit Quecksilber die charakteristische unlösliche Verbindung, und liefern bei der Oxydation, sowohl an der Luft wie mittelst Salpetersäure, Verbindungen von der Zusammensetzung $\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\}$ S. Ein ähnliches Benzylsulfür entsteht nach Märker bei der Behandlung des Chlortoluols mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelkalium. Die Bildung dieser Verbindung und des Benzylsulfhydrats aus Chlortoluol entspricht vollkommen der

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1865. 222.

[2]) Zeitschr. f. Chem. 1865, 225, 274.

früher erwähnten Darstellung des Aethyl-Mercaptans und -Sulfürs aus Chloraethyl; eben so wie Regnault hieraus Schlüsse auf die wahre Constitution dieser Verbindungen zu ziehen vollkommen berechtigt war, darf man vielleicht auch in unserm Fall bloss das aus Chlortoluol erhaltene Benzylsulfhydrat für einen wahren Schwefelalkohol ansehen. Für diese Annahme spricht ausserdem das Verhalten der auf anderem Wege dargestellten Sulfhydrate dieser Reihe gegen einige Reaktionen, z. B. gegen Fünffach-Chlorphosphor; weder das Phenylsulfhydrat, noch das Xylylsulfhydrat liefern hierbei gechlorte Produkte, sondern scheinen in Verbindungen von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2$ und $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}S_2$ überzugehen; es wäre sehr interessant, das Verhalten des Benzylsulfhydrats aus Chlortoluol in seinem Verhalten gegen Phosphorsuperchlorid zu prüfen, wahrscheinlich wird hierbei wieder Einfach-Chlortoluol gebildet werden.

Unter den Eigenschaften des Xylylsulfhydrats führte ich schon sein Verhalten gegen Metalloxyde beiläufig an; ich gehe jetzt zu der näheren Beschreibung einiger so gebildeten Metallverbindungen über.

Xylylsulfid-Quecksilber.

Bringt man rothes Quecksilberoxyd in einem kleinen Kölbchen mit Xylylsulfhydrat zusammen, so tritt im selben Augenblick eine heftige Erwärmung ein, indem sich eine weisse Masse bildet; hieraus erhält man durch wiederholtes Ausziehen mit kochendem absoluten Weingeist reines Xylylsulfid-Quecksilber. Dieses bildet blendend weisse, seideglänzende Krystallschuppen, die sich beim Liegen durch den Einfluss des Lichtes etwas gelblich färben. Nach der Analyse entspricht dieser Verbindung die Formel C_8H_9HgS.

0,2448 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, geben 0,3617 Grm. Kohlensäure und 0,0866 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
C_8	96	40,51	40,29
H_9	9	3,79	3,93
Hg	100	42,19	—
S	32	13,51	—
	237	100,00	

Das Xylylsulfid-Quecksilber bildet mit Sublimat eine Doppelverbindung, die man direkt aus Xylylsulfhydrat in alkoholischer Lösung durch Fällung mit einer alkoholischen Sublimatlösung darstellen kann; diese Verbindung bildet weisse Schuppen, die nach dem Trocknen Seideglanz besitzen.

Da die beiden übrigen Sulfhydrate dieser Reihe nach Vogt und Märker ein ganz ähnliches Verhalten gegen Sublimat zeigen, darf wohl ohne Weiteres die Zusammensetzung meiner Doppelverbindung nach der Formel: $C_8 H_9 Hg S + Hg Cl$ angenommen werden.

Xylylsulfid-Blei.

Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Xylylsulfhydrat und essigsaurem Blei fällt eine schön gelb gefärbte Verbindung nieder; sie ändert ihre Farbe am Licht nicht, und hat die Zusammensetzung $C_8 H_9 Pb S$.

0,2329 Grm. Substanz mit wenig rauchender Salpetersäure oxydirt und darauf unter Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure zur Trockne verdampft und geglüht, gaben 0,1457 Grm. $Pb O, SO_3$.

	berechnet		gefunden
C_8	96	39,92	—
H_9	9	3,73	—
Pb	103,5	43,04	42,72
S	32	13,30	—
	240,5	99,99	

Die entsprechenden Kupfer- und Silberverbindungen fallen beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von

Xylylsulfhydrat und von essigsaurem Kupfer und salpetersaurem Silber als hellgelb gefärbte Körper nieder; ihre Farbe ist aber sehr wenig beständig, sie ändert sich sogleich nach dem Trocknen der Substanz.

Xylylsulfid-Natrium.

Diese Verbindung von der Zusammensetzung $C_8 H_9 Na S$ wird gebildet, wenn man metallisches Natrium in kleinen Stückchen in Xylylsulfhydrat einträgt; durch schwache Erwärmung wird eine lebhafte Wasserstoffentwicklung verursacht, indem sich ein weisser Körper von obiger Zusammensetzung abscheidet; man kann denselben, nachdem sich alles Natrium aufgelöst hat, durch Umkrystallisiren aus Weingeist, rein erhalten. In der Hoffnung, dass sich diesem Körper möglicher Weise direkt Kohlensäure anlagern liesse, was die Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_8 H_9 Na S \\ C O \end{matrix}\right\rangle O$ veranlassen würde, leitete ich, während sich das Natrium in einer kleinen Retorte in Xylylsulfhydrat auflöste, einen Strom trockner Kohlensäure in die Flüssigkeit, woraus ich das überschüssige Xylylsulfhydrat wiederholt abdestillirte und von Neuem hinzugab, unter jedesmaligem Zusatz einer kleinen Portion Natrium. Nachdem dieses sich vollkommen aufgelöst hatte, wurde nach dem Erkalten allmälig Wasser zu der weissen Masse hinzugegeben; hierdurch entsteht ein farbloses Oel, das, nachdem ich es von der alkalisch reagirenden Flüssigkeit abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet hatte, bei der Destillation als unverändertes Xylylsulfhydrat wiedergewonnen wurde. Aus der alkalischen Flüssigkeit fielen, auf Zusatz von etwas Salzsäure, ebenfalls Tropfen von Xylylsulfhydrat zu Boden; die Kohlensäure hatte demnach auf die Natriumverbindung nicht eingewirkt.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Xylylsulfhydrat.

In einer kleinen Retorte wurden äquivalente Mengen Xylylsulfhydrat und Phosphorsuperchlorid zusammen gegeben; es fand eine heftige Einwirkung statt, die Flüssigkeit färbte sich gelb und entwickelte wenig Salzsäure. Bei der Destillation beobachtete ich bei 77° einen constanten Siedepunkt; das Destillat schied beim Vermischen mit Wasser unter starker Erwärmung eine kleine Menge gelber Oeltropfen aus; nachdem diese auf einem feuchten Filter gesammelt waren, wurde das wässrige Filtrat mit etwas Sublimatlösung vermischt, wodurch sogleich ein weisser Niederschlag entstand, der sich bald schwärzte. Bei fortgesetzter Destillation nahm ich bei 100° eine andere Vorlage; die Temperatur stieg von jetzt an rasch auf 265°; hier gehen gelbe Oeltropfen über, die sich auf Zusatz von Wasser nicht erhitzen, und nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium beim Erhitzen mit Kalk keinen Chlorgehalt verriethen. Wahrscheinlich sind diese gelben Tropfen eine Verbindung von der Zusammensetzung $\begin{matrix} C_8 H_9 \\ C_8 H_9 \end{matrix}\Big\} S_2$.

Das Auftreten eines ähnlichen Körpers wurde beim Verdunsten einer mit Ammoniak gesättigten akoholischen Lösung des Xylylsulfhydrats beobachtet; es gelang Vogt, auf diesem Wege einen Körper zu erhalten, dem er den Namen Zweifach-Schwefelbenzyl giebt, während er seine Formel durch $(C_{12} H_5) S_2$ ausdrückt. Letztere Verbindung stellte Vogt gleichfalls krystallisirt dar, indem er Phenylsulfhydrat mit Salpetersäure behandelte. Ich gab Xylylsulfhydrat in einer kleinen mit einem Kühlrohr verbundenen Retorte mit etwas Salpetersäure von mittlerer Concentration zusammen; nach einiger Zeit wurden schon in der Kälte rothe Dämpfe entwickelt; ich liess die Salpetersäure unter schwachem Erwärmen so lange einwirken, bis sich diese Dämpfe nicht mehr bildeten, und goss nach dem Erkalten das Ganze in kaltes Wasser. Es schieden sich auch hier wiederum gelbe Oeltropfen aus, aber in zu geringer

Menge, um durch die Analyse ihre Zusammensetzung ermitteln zu können.

Ich liess ferner Brom auf Xylylsulfhydrat einwirken; es trat hierbei eine starke Erwärmung ein, aber aus dem braungefärbten Gemisch schied sich keine feste Verbindung aus. Ebenso wenig erhielt ich bei der Einwirkung von Jodaethyl auf Xylylsulfhydrat, deren aequivalente Mischung ich während einiger Zeit auf 120° erhitzte, eine Verbindung von der Zusammensetzung $\begin{matrix} C_8 H_{10} \\ C_2 H_5 \end{matrix}\Big\} S$; beim Oeffnen der Röhre entwickelte sich Schwefelwasserstoff. Die tiefbraun gefärbte Flüssigkeit zeigte beim Einengen den Geruch von Jodwasserstoffsäure.

II.

Ueber die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Xylol.

120 Grm. Xylol (140 – 141°) wurden in einem geräumigen Kolben zu verdünnter Salpetersäure gegeben, welche auf 1 Vol. roher Säure 3 Vol. Wasser enthielt, so dass der Kolben etwa bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt war. Den Kolben verband ich mittelst eines gut schliessenden Korks mit einem verkehrt stehenden Liebig'schen Kühler und erhitzte ihn auf ein Sandbad, das ich rings herum mit Eisenfeile bestreute, um hierdurch ein ruhiges Kochen zu bewirken. Nach einiger Zeit entwickelten sich rothe Dämpfe und wurde die aufschwimmende Xylolschicht röthlich braun gefärbt. Schon nach 7stündigem Kochen hatte sich beim Erkalten der Flüssigkeit eine ansehnliche Menge weisser flockiger Substanz ausgeschieden, die sich beim Erhitzen wiederum auflöste. Am zweiten Tag gerieth die Flüssigkeit nicht mehr in ein ruhiges Kochen, sondern fing an, sehr stark zu stossen, was weder durch dünne Platinstreifen

noch durch feine Glassplitter verhindert werden konnte; es wurde hierdurch eine beträchtliche Menge des flüchtigen Kohlenwasserstoffs aus dem Kühlrohr fortgetrieben, und ich war genöthigt, nach dreitägigem Kochen diese Operation zu unterbrechen. Die in grosser Menge ausgeschiedene gelblich gefärbte Substanz wurde auf ein Filtrum gesammelt, das Filtrat mit Soda neutralisirt und nachdem ich es auf ein kleines Volum eingedampft hatte, mit Salzsäure daraus eine ziemlich bedeutende Menge Substanz gefällt, welche äusserlich dieselbe Beschaffenheit wie die ursprünglich ausgeschiedene zeigte; beide zusammen mussten jetzt einer nähern Untersuchung unterworfen werden. Dem äusseren Anschein nach hatte sich eine nitrirte Säure gebildet, woneben aber möglicher Weise eine stickstofffreie Säure entstanden sein konnte; für den Fall, wo letztere der Benzoësäurereihe angehörte, musste sie sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen lassen. Ich gab zu diesem Zweck die feste Substanz, nachdem sie einige Male mit kaltem Wasser gewaschen worden war, in einer grossen Retorte mit vielem Wasser zusammen und befestigte den Hals der Retorte an einem Kühlrohr. Beim Erhitzen schmolz die Masse unter Wasser, was während des Kochens ein heftiges Stossen der Flüssigkeit veranlasste; ich war hierdurch verhindert, diese Operation lange Zeit fortzusetzen. Ich filtrirte den Inhalt der Retorte nach dem Erkalten ab und erhielt bei der trocknen Destillation der festen Substanz eine wenig gelb gefärbte Säure, die in der Vorlage erstarrte und zu einer späteren Verarbeitung zurückgelegt wurde: die geschmolzene Säure kochte zwischen 260 und 300° unzersetzt, was zu der Vermuthung führte, es sei in der Mischung Toluylsäure vorhanden, deren Siedepunkt zu 265°,5 angegeben wird. Das mit den Wasserdämpfen verflüchtigte Destillat neutralisirte ich mit Soda, dampfte die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein, und fällte daraus, nach dem Erkalten, durch Salzsäure eine unreine flockige Substanz. Diese wurde durch Aufkochen mit wenig Wasser und Filtriren der heissen Lösung im Filtrat als eine ziemlich farblose

Säure ausgeschieden; ich presste sie, nach dem Waschen mit kaltem Wasser, aus, trocknete sie über Schwefelsäure und zuletzt im Luftbad bei 50°. Eine kleine Probe von dieser Säure hinterliess beim Verbrennen für sich keinen Rückstand, und entwickelte dabei einen stechenden Geruch, der an den der Benzoësäure erinnerte. Letzterer Umstand machte es immermehr wahrscheinlich, dass wir es mit Toluylsäure zu thun hatten.

Die Ergebnisse der Analysen, die ich von dieser Substanz ausführte, wichen indessen zu sehr von der procentischen Zusammensetzung der Toluylsäure ab, als dass wir ohne Weiteres auf ihre Bildung aus Xylol zu schliessen berechtigt waren. Da die Analysen ausserdem unter sich wenig übereinstimmten, lag der Gedanke nahe, es liege noch ein ungleichmässiges Gemisch von Toluylsäure mit einer Nitrosäure vor; und, wie ich die Substanz mit einem Tropfen concentrirten Ammoniaks befeuchtete, trat ganz deutlich eine gelbe Färbung ein, ein Zeichen, dass die vorher ausgesprochene Vermuthung völlig begründet gewesen war; offenbar war beim Destilliren der Substanz mit den Wasserdämpfen eine kleine Menge irgend einer Nitrosäure durch das heftige Stossen mit übergerissen. Hatte sich neben Toluylsäure vielleicht Nitrotoluylsäure gebildet, so konnte man die Unlöslichkeit des nitrotoluylsauren Baryts in kaltem Wasser als eine Methode zur Reindarstellung der Toluylsäure aus diesem Gemisch benutzen. Zu diesem Zwecke löste ich das durch trockne Destillation gewonnene Gemenge in kochendem Wasser und versetzte die Lösung unter Aufkochen mit einem Brei von reinem kohlensauren Baryt; nach der vollkommnen Neutralisation wurde heiss filtrirt, das Filtrat über freiem Feuer eingeengt und darauf über Wasserdampf zur Trockne verdunstet. Nach zweimaliger Umkrystallisation aus möglichst kaltem Wasser versetzte ich die Lösung des Barytsalzes mit Salzsäure, wodurch eine blendend weisse Säure gefällt wurde; diese sammelte ich auf einem Filtrum, befreite sie durch Auswaschen mit kaltem Wasser von der ihr anhängenden Salzsäure, und prüfte eine

kleine Probe der getrockneten Substanz mit Ammoniak; die etwas gelbgefärbte Lösung deutete noch auf eine geringe Verunreinigung der Säure.

Endlich gelang es mir in folgender Weise, die Toluylsäure ganz rein zu erhalten:

Ich löste die aus dem Barytsalz gewonnene Säure in wenig concentrirtem Ammoniak auf, und leitete nun, zur Ueberführung der beigemengten Nitrosäure in Amidosäure, Schwefelwasserstoff in diese Lösung. Nach der Sättigung wurde das überschüssige Schwefel-Ammonium durch Erhitzen im Wasserbade entfernt, dann die Lösung vorsichtig über Wasserdampf auf ein kleines Volumen eingeengt, filtrirt und das Filtrat bis zur sauren Reaktion mit Salzsäure versetzt; die hierdurch neben Schwefel sich ausscheidende Substanz erhielt ich schon durch einmalige Umkrystallisation aus kochendem Wasser als eine blendend weisse krystallinische Säure, welche bei der Prüfung durch Ammoniak durchaus keinen Gehalt an Nitrosäure verrieth. Man kann die Säure durch Sublimation in schönen Krystallen gewinnen.

Die bei 50° getrocknete Substanz hat die Zusammensetzung der Toluylsäure $C_8 H_8 O_2$, wie es aus den folgenden Analysen hervorgeht:

I. 0,4385 Grm. gaben, beim Verbrennen mit Kupferoxyd, 1,1298 Grm. Kohlensäure und 0,2467 Grm. Wasser.
II. 0,3645 Grm. gaben 0,9396 Grm. Kohlensäure und 0,1978 Grm. Wasser.

Hieraus ergiebt sich die procentische Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_8	96	70,59	70,24	70,29
H_8	8	5,88	6,25	6,03
O_2	32	23,53	—	—
	136	100,00		

Hiermit hat sich also eine neue Bildungsweise der Toluyl-

säure herausgestellt. Die Toluylsäure aus Xylol ist mit der von Noad [1]) aus Cymol dargestellten Säure identisch und bildet demnach das zweite Glied der aromatischen Säurereihe. Ihren Schmelzpunkt fand ich wie Noad über 100° und zwar bei 177°, während er von Canizzaro [2]) zu 77—79° angegeben wird; wahrscheinlich war sein Produkt nicht absolut rein; ich beobachtete, dass eine geringe Beimengung von Nitrosäure den Schmelzpunkt der Toluylsäure um ein Bedeutendes erniedrigt. Canizzaro [3]) erhielt beim Behandeln des Cyanbenzyls mit Kalilauge eine Säure, die dieselbe Zusammensetzung wie die Toluylsäure besitzt. Er ging hierbei von der Voraussetzung aus, dass in der Benzoësäurereihe ebenso wie in der Reihe der Fettsäuren, die Cyanverbindung eines Alkohols, durch die Einwirkung von Kalilauge, in die nächstfolgende Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt übergehen müsste; die so erhaltene Toluylsäure zeigte indessen in ihren physikalischen Eigenschaften von der Toluylsäure aus Cymol eine grosse Verschiedenheit; sie schmilzt bei 76°, krystallisirt in anderer Form, und, was am schlagendsten ihrer Identität mit der Toluylsäure aus Cymol und aus Xylol widerspricht, sie geht bei der Behandlung mit Chromsäure in Benzoësäure über: sie verliert also das eine vom Cyan herrührende Atom Kohlenstoff, während die Toluylsäure aus Xylol, wie sich bei meinem näher zu erwähnenden Versuch herausstellte, bei der Oxydation Terephtalsäure $C_8 H_6 O_4$, also eine Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt lieferte.

Sowohl Canizzaro's Toluylsäure wie die von Strecker [4]) aus der Vulpinsäure mittelst Barythydrat dargestellte Toluylsäure sind nicht der Benzoësäure homolog, sondern sie bilden isomere Modificationen der wahren Toluylsäure. Sie werden gewöhnlich als αToluylsäure bezeichnet.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 63, 281.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 119, 253.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 124, 253.
4) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 113, 64

Kekulé [1]) erklärt diese merkwürdige Isomerie aus der verschiedenen Constitution der beiden Toluylsäuren, indem er die homologe der Benzoësäure als eine Methyl-Phenylameisensäure bezeichnet und ihr demnach die Formel:

$$C_6H_4, CH_3, CO_2H$$

giebt; die αToluylsäure dagegen schreibt er:

$$C_6H_5, CH_2, CO_2H$$

und nennt sie Phenylessigsäure.

Der vorliegende Fall ist ähnlich dem, welchen ich in der Einleitung anführte, wonach bloss durch zweimalige Anlagerung des Radikals Methyl an das Radikal Phenyl eine mit dem Xylol identische Verbindung entsteht, während durch direkte Addition des Radikals Aethyl an das Radikal Phenyl nur eine isomere Modifikation des Xylols gebildet wird.

Um nun der Darstellung von Toluylsäure aus Xylol einen ausserdem praktischen Werth beizulegen, erschien es als durchaus wünschenswerth, eine Methode zu finden, die bei geringerer Aufopferung von Zeit und Arbeit eine grössere Ausbeute an reiner Säure lieferte. Es war vorauszusehen, dass eine leichte Darstellungsmethode von Toluylsäure aus Xylol, welches in beliebigen Mengen rein erhalten werden kann, die Gewinnung derselben aus dem viel kostspieligeren Cymol ganz und gar verdrängen würde.

Es lag auf der Hand, dass die bei meinem ersten Versuch angewandte Salpetersäure nicht genug verdünnt gewesen war und dass sich hierdurch verhältnissmässig viel zu viel Nitrosäure gebildet hatte. Bei einem zweiten Versuche nahm ich desshalb eine Salpetersäure von der doppelten Verdünnung, die also auf 1 Vol. roher Säure 6 Vol. Wasser hielt. Das sehr heftige Stossen der Flüssigkeit schon am zweiten Tage des Kochens trat aber wiederum als entschiedenes Hinderniss auf; ich konnte sie von da an nur auf eine Temperatur erhitzen, bei der noch kein Kochen eintrat; wie sich aber zeigte, fand hier keine gehörig

[1]) Bull. de la Jour. chim. 1865, 106.

oxydirende Einwirkung statt, denn nach 9tägigem Erhitzen erhielt ich nicht mehr wie 2 bis 3 Gr. reiner Toluylsäure. Diesmal gewann ich freilich das unangegriffene Xylol durch Destillation wieder zurück.

Um das Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, wurde bei einem folgenden Versuche eine kleine Menge salpetersauren Harnstoffs in den Kolben gegeben. Hier bewirkte in der That der freiwerdende Stickstoff ein ganz ruhiges Kochen, er schien aber andererseits, da keine Entwicklung rother Dämpfe stattfand, zugleich der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure im Wege zu stehen, denn es schied sich nach längerem Kochen beim Erkalten keine Spur einer unlöslichen Säure aus.

Die Methode, wonach ich mir darauf in der kürzesten Zeit die grösste Ausbeute an reiner Toluylsäure verschaffte und welche ich desshalb bis jetzt als empfehlenswerth bezeichnen darf, ist folgende:

Man nimmt einen sehr grossen Kolben und füllt einen Drittheil desselben mit Salpetersäure, die auf 1 Vol. roher Säure 4 Vol. Wasser enthält; man giesst dann hierauf eine dünne Schicht rohes Xylol. Der Kolben wird nun auf eine flache eiserne Schale gestellt, die mit einer dünnen Sandschicht bedeckt ist; rund um den Kolben häuft man Eisenfeile möglichst hoch auf. Indem man nun den schrägstehenden Kolben mit einem Kühlrohr verbindet, muss wohl beachtet werden, dass die Oeffnung des in den Kolben ragenden Abzugrohres möglichst weit ist, damit die rothen Dämpfe leicht entweichen können. Die Flüssigkeit hat nun eine möglichst grosse Oberfläche und geräth beim Erhitzen bald in ein ruhiges Kochen. Nach etwa 8stündigem Kochen dreht man das Kühlrohr herum und destillirt den obenaufschwimmenden Kohlenwasserstoff von der sauren Flüssigkeit ab. Bei meinem Versuche hatte die Lösung nach dem Erkalten eine bedeutende Menge ganz farbloser Säure ausgeschieden. Man sammelt dieselbe auf ein Filtrum und kocht das Filtrat unter Zusatz von wenig roher Salpetersäure mit dem abdestillirten Kohlenwasserstoff wei-

ter. Diese Operation lässt sich nun beliebig lange fortsetzen, ohne dass man von heftigem Stossen der Flüssigkeit belästigt wird; es muss aber wirklich ein Kochen stattfinden, um die Salpetersäure in dieser Verdünnung oxydirend wirken zu lassen. Ich bekam in dieser Weise nach 2tägigem Kochen eine sehr ansehnliche Menge fester Substanz. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit gewann ich durch Neutralisation mit Soda, Eindampfen und Fällen mit Salzsäure noch eine ziemlich grosse Menge Säure. Dieses Oxydationsprodukt wird nun von der ihm beigemengten Nitrosäure vorläufig durch trockne Destillation und darauf vollständig mittelst Reduktion durch Zinn und Salzsäure gereinigt. Zu diesem Zwecke wird die bei der trocknen Destillation in der Vorlage erstarrte Substanz, in trocknem Zustande und fein zerrieben, in einen kleinen Kolben mit einigen Stücken granulirten Zinns zusammengebracht; man übergiesst darauf das Ganze mit einer kleinen Menge concentrirter Salzsäure. Erwärmt man nun ganz schwach, so tritt bald eine heftige Wasserstoffentwicklung ein, die man eine Zeit lang unterhält. Beim Erkalten wird der ganze Inhalt des Kolbens fest; man filtrirt dann die Salzsäure ab und entfernt durch Waschen mit kaltem Wasser das gebildete Chlorzinn. Der Rückstand des Filtrums wird jetzt mit wenig Wasser versetzt und mit Sodalösung gekocht; das heisse Filtrat dampft man auf ein kleines Volumen ein und fällt hieraus nach dem Erkalten alle Toluylsäure durch Salzsäure; man erhält dieselbe durch Sublimation oder durch einmalige Umkrystallisation ganz rein und farblos. Meine in kurzer Zeit nach diesem Verfahren gewonnene Ausbeute an reiner Toluylsäure betrug etwa 35 Gr. Während man früher aus Mangel an Material verhindert war, die Toluylsäure eingehend zu untersuchen, hat man jetzt in der Darstellung aus Xylol ein Mittel, sich ziemlich grosse Mengen reiner Säure zu verschaffen.

Ich untersuchte folgende toluylsaure Salze, die von Noad nur qualitativ analysirt wurden.

Toluylsaure Salze.

Toluylsaures Kali. Es entsteht bei genauer Neutralisation einer wässerigen Lösung von Toluylsäure mit Kalihydrat; beim Eindampfen gewinnt man das Salz als eine farblose Masse, die in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist. Man kann das toluylsaure Kali nur dadurch krystallisirt erhalten, dass man zu der sehr concentrirten wässerigen Auflösung einen Ueberschuss von absolutem Alkohol giebt; es scheidet sich dann beim Stehen der Lösung in mikroskopisch kleinen Nadeln aus.

Es ist nach der Formel $C_8 H_7 K O_2$ zusammengesetzt.

0,3214 Gr. der neben Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben nach dem Glühen und Eindampfen mit etwas concentrirter Schwefelsäure 0,1592 Gr. KO,SO^3.

	berechnet		gefunden
$C_8 H_7 O_2$	135	77,50	—
K	39,2	22,50	22,27
	174,2	100,00	

Toluylsaurer Kalk. Derselbe wird durch Neutralisation der Lösung von Toluylsäure in heissem Wasser mit reinem Marmor und Aufkochen der Flüssigkeit erhalten. Beim langsamen Erkalten der heissen concentrirten Auflösung scheidet sich der toluylsaure Kalk in sehr schönen hellgelben Nadeln aus.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,6584 Gr. lufttrockne Substanz verloren neben Schwefelsäure 0,0466 und beim Erhitzen auf 140° 0,0522 Gr., entsprechend 15,01 % Wasser; die wässerige Lösung gab beim Fällen mit oxalsaurem Ammoniak nach dem Glühen 0,0997 Gr. CaO.

	berechnet auf wasserfreies Salz		gefunden
$C_8 H_7 O_2$	135	87,10	—
Ca	20	12,90	12,72
	155	100,00	

Die Formel $C_8 H_7 Ca O_2 + 1\frac{1}{2} H_2 O$ verlangt 14,8 % Wasser.

Toluylsaure Magnesia. Kocht man eine heisse wässerige Auflösung von Toluylsäure mit Magnesia usta bis zur Neutralisation, so erhält man nach dem Filtriren und Eindampfen der Auflösung die toluylsaure Magnesia als eine farblose Masse, sowohl in Wasser wie in absolutem Alkohol sehr leicht löslich. Dieses Salz konnte daher nicht in Krystallen erhalten werden.

Es ist zusammengesetzt $C_8 H_7 Mg O_2$.

0,3592 Gr. der neben Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0157 Gr. an Gewicht; die wässerige Auflösung gab beim Versetzen mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron einen Niederschlag, der nach dem Glühen 0,1266 Gr. $2MgO,PO^5$ lieferte.

	berechnet		gefunden
$C_8 H_7 O_2$	135	91,84	—
Mg	12	8,16	7,97
	147	100,00	

Setzt man zu der Auflösung des toluylsauren Kalks in Wasser eine Lösung von essigsaurem Blei oder kocht man dieselbe unter Zusatz von etwas kohlensaurem Zink, so erhält man im ersten Falle einen Niederschlag von toluylsaurem Blei, das andere Mal eine Auflösung von toluylsaurem Zink. Wie ich versuchte, diese Salze durch Umkrystallisiren rein zu gewinnen, bemerkte ich beim Eindampfen ihrer Lösungen genau den Geruch von Toluylsäure. Hiernach scheinen dieselben beim Erwärmen ihrer wässerigen Auflösungen in basische Salze und freie Toluylsäure zu zerfallen.

Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Toluylsäure.

Einige Gramm reiner Toluylsäure wurden in einem kleinen Kolben mit einem Gemenge von saurem chromsau-

ren Kali (4 Theile) und Schwefelsäure (5,5 Theile), letztere mit ihrem doppelten Volumen Wasser verdünnt, zusammengebracht. Man erhitzt das Gemenge, nachdem man den Kolben mit einem langen Steigrohr versehen oder bei grösseren Quantitäten mit einem Liebig'schen Kühlrohr verbunden hat. Nach einigem Kochen schied sich auf der Oberfläche die durch ihre Unlöslichkeit charakterisirte Terephtalsäure aus. Nach dem Filtriren der Flüssigkeit wurde die Substanz mehrere Male mit siedendem Wasser gewaschen, darauf in einen ziemlich grossen Kolben gespühlt, mit vielem Wasser längere Zeit gekocht und zuletzt Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugefügt. Es wurde hierauf heiss filtrirt und das Filtrat sofort mit concentrirter Salzsäure versetzt, was sogleich die Fällung einer blendend weissen Säure bewirkte. Dieselbe wurde auf ein Filtrum gesammelt, gewaschen, ausgepresst und bei 110° getrocknet.

Analysen:

I. 0,2609 Gr. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,5566 Gr. Kohlensäure und 0,0912 Gr. Wasser.

II. 0,2853 Gr. Substanz gaben 0,6070 Gr. Kohlensäure und 0,1007 Gr. Wasser.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C^8	96	57,83	58,18	58,01
H^6	6	3,61	3,88	3,92
O^4	64	38,56	—	—
	166	100,00		

Der geringe Ueberschuss an Kohlenstoff rührt offenbar von einer noch nicht ganz vollständigen Oxydation der Toluylsäure her; bei den Analysen der Terephtalsäure aus Terpentinöl (Caillot [1]) und Hoffmann [2]), aus Xylol

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 64, 376.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 97, 209.

(Roessler und Beilstein [1]) und aus Methyl-Benzyl (Glinzer [2]) und Fittig) tritt dieselbe Erscheinung auf.

Es hat sich hiermit also die wichtige Thatsache herausgestellt, dass bei der Oxydation des Xylols, je nachdem man dieselbe durch ein schwächeres oder ein kräftigeres Oxydationsmittel bewirkt, Toluylsäure oder Terephtalsäure sich bildet.

Wie es aus meinem eben beschriebenen Versuche hervorgeht, bildet sich die letztere Säure sehr leicht aus der ersteren. Man darf hieraus schliessen, dass die Toluylsäure regelmässig das zuerst entstehende Produkt bei der Oxydation des Xylols bildet und bei der Einwirkung kräftiger Oxydationsmittel noch zwei Atome Sauerstoff aufnimmt:

$$C_8H_8O_2 + O_4 = C_8H_6O_4 + H_2O.$$

Die Ueberführung der Toluylsäure in Terephtalsäure liefert, wie ich schon früher kurz anführte, den entscheidendsten Beweis für die Verschiedenheit in der Constitution der isomeren Toluylsäuren. Wenn man auch in diesem Falle Kekulé's Schreibweise anwendet, so lässt der eben beschriebene Vorgang sich durch folgende Gleichung erklären:

$$C_6H_4, CH_3, CO_2H + O_4 = C_6H_4 \begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases} + H_2O.$$

Hiernach wird das Radikal CH_3 in der Toluylsäure bei der Oxydation durch CO_2H vertreten.

In der αToluylsäure dagegen, deren Formel man C_6H_5, CH_2, CO_2H schreiben kann, findet bei der Oxydation der Austritt von CH_2 statt; hierdurch geht diese in Benzoësäure über, deren rationelle Formel demnach C_6H_5, CO_2H zu schreiben ist. Bloss das Vorhandensein des Radikals Methyl (CH_3) in der Toluylsäure bedingt ihren Uebergang in Terephtalsäure.

Ich benutze diese Gelegenheit, um kurz einige Versuche anzuführen, die mich augenblicklich noch beschäftigen und deren Endresultat ich später mittheilen werde.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 133, 40.

[2]) Inaugural-Dissertation 1864.

Es war nämlich vor nicht langer Zeit Jaworsky [1]) gelungen, bei der Behandlung des Nitrotoluols mit rauchender Schwefelsäure ein schön krystallisirtes Nitrotoluol zu erhalten, das sich beim Vermischen der Nitrotoluol-Schwefelsäure mit Wasser ausschied und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Wie es scheint, hat die Schwefelsäure, indem sie das Nitrotoluol einiger unreinen Beimengungen befreit, seine Krystallisationsfähigkeit bewirkt.

Ich stellte nun mit dem Mono-Nitroxylol die entsprechenden Versuche an. Das Nitroxylol erhielt ich durch Behandeln des Xylols mit rauchender Salpetersäure unter beständigem Abkühlen des Gefässes. Das Produkt wurde in Wasser gegossen, wiederholt gewaschen und zuletzt über Chlorcalcium getrocknet. Ich unterwarf nun das Nitro-Xylol einer fraktionirten Destillation, indem ich dasselbe zuerst im Oelbade vorsichtig bis auf 260° erhitzte und dann das Destillat wiederholt von 5 bis 5° rektificirte. Ich erhielt so ein constant bei 237° siedendes Produkt, das ich, um es in Nitroxylol-Schwefelsäure zu verwandeln, in einem kleinen Kölbchen mit seinem 6fachen Gewicht an rauchender Schwefelsäure 5 Tage lang unter fortwährendem schwachen Erwärmen stehen liess. Eine zu starke Erwärmung würde die Zerstörung des Gemenges zur Folge gehabt haben. Die Lösung der Nitroxylol-Schwefelsäure wurde dann mit Wasser stark verdünnt und unter Aufkochen mit Kreide neutralisirt; nach dem Filtriren wurde der Filterrückstand wiederholt mit siedendem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser dampfte ich über freiem Feuer und dann im Wasserbade zur Trockne ein, übergoss den Rückstand mit wenig kaltem Wasser und erhielt durch Filtriren und Einengen des Filtrats beim langsamen Erkalten der concentrirten Lösung schöne hellgelbe Krystalle von nitroxylolschwefelsaurem Kalk.

Die Analyse der lufttrocknen Substanz gab folgendes Resultat:

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1865, 222.

0,3105 Gr. Substanz verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0555 Gr., entsprechend 17,81 % H_2O; die Lösung gab bei der Fällung mit oxalsaurem Ammoniak nach dem Glühen 0,0292 Gr. CaO.

	berechnet auf wasserfreies Salz		gefunden
$C_8H_8NO_2SO_3$	230	92	—
Ca	20	8	8,15
	250	100	

Die Formel $C_8H_8Ca.NO_2SO_3 + 3H_2O$ verlangt 17,76 % Wasser.

R. Schmitt [1]) erhielt durch Reduktion der Nitrophenyl-Schwefelsäure eine Amidophenyl-Schwefelsäure, die mit Gerhardt's Sulfanilidsäure gleiche Zusammensetzung hat; Schmitt wies die Verschiedenheit beider Säuren durch eine Reihe von Versuchen nach.

Da sich wahrscheinlich aus der Nitroxylol-Schwefelsäure auf ähnliche Weise eine Amidoxylol-Schwefelsäure darstellen lassen würde, schlug ich zu diesem Zwecke folgenden Weg ein:

Ich fällte aus der mit Ammoniak versetzten Lösung des nitroxylol-schwefelsauren Kalks den Kalk mittelst Oxalsäure aus; das Filtrat wurde nun mit überschüssigem Schwefel-Ammonium längere Zeit gekocht und darauf die Flüssigkeit über Wasserdampf zu einem kleinen Volumen eingeengt. Nachdem ich von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt hatte, digerirte ich das Filtrat einige Zeit mit Bleioxyd, um aus dem so entstehenden amidoxylol-schwefelsauren Blei durch Fällung des Bleies mit Schwefelwasserstoff die freie Amidoxylol-Schwefelsäure darzustellen.

Ueber das Resultat dieses Versuchs werde ich in der nächsten Zeit berichten.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Ann. 120, 129.